

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

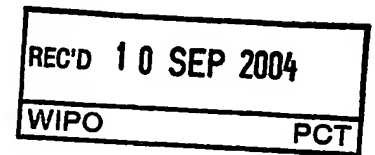
26.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 7月29日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-281419  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2003-281419]



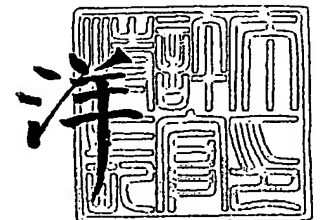
出願人 松下電器産業株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 2205050011  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01M 2/14  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内  
    【氏名】 大畠 積  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内  
    【氏名】 中島 潤二  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内  
    【氏名】 林 徹也  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内  
    【氏名】 高野 隆  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内  
    【氏名】 生田 茂雄  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005821  
    【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100072431  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 石井 和郎  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100117972  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 河崎 眞一  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 066936  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0114078

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極、前記正極と負極との間に介在する多孔膜層および非水電解液からなり、

前記多孔膜層は、フィラーおよび樹脂材料からなり、

前記多孔膜層における前記樹脂材料の含有量は、前記フィラー 100 重量部あたり、1.5～8 重量部であり、

前記樹脂材料は、粘着性表層部を有するコアシェル型のゴム粒子を含み、

前記多孔膜層は、前記樹脂材料により、前記正極および負極の少なくとも一方の表面に接合されていることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

**【請求項 2】**

前記フィラーは、大粒子群と小粒子群との混合物からなり、前記大粒子群の平均粒径 A と前記小粒子群の平均粒径 B とが、式 (1)：

$$0.05 \leq B/A \leq 0.25$$

を満たす請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

**【請求項 3】**

前記コアシェル型のゴム粒子は、アクリロニトリル単位およびアクリレート単位を含み、前記フィラーは、少なくとも  $Al_2O_3$  を含む請求項 1 または 2 記載のリチウムイオン二次電池。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】リチウムイオン二次電池

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、フィラーおよび樹脂材料からなり、正極および負極の少なくとも一方の表面に接合されている多孔膜層を有するリチウムイオン二次電池に関する。

## 【背景技術】

【0002】

電子機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれ、その駆動用電源として小型・軽量で高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池が注目を集めている。リチウムイオン二次電池は、リチウム含有遷移金属酸化物等からなる正極、炭素材料等からなる負極、正極と負極の間に介在するセパレータおよび非水電解液を具備する。

【0003】

リチウムイオン二次電池のセパレータには、一般に、延伸加工された樹脂フィルムが用いられている。また、樹脂フィルムの原料には、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンが用いられている。

しかし、樹脂フィルムは、耐熱性の低いものが多く、高温に曝されると、熱収縮を起こす。特に150℃を超える環境下では、樹脂フィルムの収縮により、電池の安全性が損なわれる可能性がある。

【0004】

そこで、図4に概念的に示すように、ペースト状電解質40をセパレータとして機能させる検討が行われている。ペースト状電解質40は、増粘剤を含む多量の電解液41および電気絶縁性のフィラー粒子42を含んでおり、フィラー粒子42が、正極43と負極44との間のスペーサとして機能する（特許文献1参照）。

【0005】

ペースト状電解質は、増粘剤で粘度を高めた電解液と、電気絶縁性のフィラーとの複合材料であるため、電解液が十分に含まれており、一定レベルのリチウムイオン伝導性を確保できるという点では優れている。しかし、セパレータとしての強度は不十分であり、実用性に乏しいという欠点がある。

【0006】

また、正極または負極の表面上に、溶剤に溶解させた樹脂材料およびフィラーを含むペーストの薄膜を形成し、これを乾燥させてセパレータとする検討が行われている（特許文献2参照）。このようなペーストには、樹脂材料として、フッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂などが含まれている。

【0007】

特許文献2のセパレータは、一定レベルの強度を確保できるという点では優れている。しかし、樹脂材料を溶剤に溶解させた後、フィラー粒子の表面に析出させる場合、図5に概念的に示すように、樹脂材料51で覆われるフィラー粒子52の面積が大きくなるため、多量の樹脂材料を用いる必要がある。その結果、強度と引き替えにフィラー粒子間の空隙が減少し、正極53と負極54との間における電解液もしくはリチウムイオンの移動経路が不十分になる傾向がある。

【特許文献1】特開平10-55718号公報

【特許文献2】特開平10-106530号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、耐熱性、必要な強度およびリチウムイオン伝導性を確保し得るセパレータを用いることにより、安全性とハイレート特性を両立するリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極、前記正極と負極との間に介在する多孔膜層および非水電解液からなり、前記多孔膜層は、フィラーおよび樹脂材料からなり、前記多孔膜層における前記樹脂材料の含有量は、前記フィラー100重量部あたり、1.5～8重量部であり、前記樹脂材料は、粘着性表層部を有するコアシェル型のゴム粒子を含み、前記多孔膜層は、前記樹脂材料により、前記正極および負極の少なくとも一方の表面に接合されているリチウムイオン二次電池に関する。

## 【0010】

前記フィラーは、大粒子群と小粒子群との混合物からなることが好ましい。また、前記大粒子群の平均粒径Aと前記小粒子群の平均粒径Bとは、式(1):  $0.05 \leq B/A \leq 0.25$  を満たすことが好ましい。

## 【0011】

前記コアシェル型のゴムは、アクリロニトリル単位およびアクリレート単位を含むことが好ましい。また、前記フィラーは、少なくとも  $Al_2O_3$  を含むことが好ましい。

## 【発明の効果】

## 【0012】

本発明によれば、耐熱性、必要な強度およびリチウムイオン伝導性を確保し得るセパレータを用いることから、安全性とハイレート特性を両立するリチウムイオン二次電池を提供することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0013】

本発明は、フィラーおよび樹脂材料からなる多孔膜層において、樹脂材料の全部または一部として、少量でも十分な結着効果を発揮し得る粘着性表層部を有するコアシェル型のゴム粒子を用いる点に主要な特徴を有する。このようなゴム粒子を用いる場合、フィラー粒子間を点接着できるため、多孔膜層の内部に、より多くの空隙を確保することができ、電解液もしくはリチウムイオンの移動経路を十分に確保することができる。

## 【0014】

その様子を図1に概念的に示す。フィラー粒子12同士はコアシェル型のゴム粒子11により点接着されているため、正極13と負極14との間には多くの空隙15が確保されている。したがって、電解液もしくはリチウムイオンの移動が大きく妨げられることがないため、リチウムイオン伝導性は十分に確保され、優れたレート特性を維持することが可能となる。また、点接着によれば、少量のゴム粒子の使用であってもセパレータの強度を確保することが可能である。

## 【0015】

多孔膜層における樹脂材料の含有量は、フィラー100重量部あたり、1.5～8重量部とする必要がある。樹脂材料の含有量が1.5重量部未満では、十分な強度を有する多孔膜層を得ることができず、8重量部を超えると、多孔膜層内部の空隙が不十分となり、レート特性が低下する。また、複数種の樹脂材料を組み合わせる多孔膜層に用いる場合、樹脂材料全体に占めるコアシェル型のゴム粒子の割合は20～80重量%であることが好ましい。ゴム粒子の平均粒径は、 $0.05 \sim 0.3 \mu m$  であることが、強度および空隙率のバランスのよい多孔膜層を得ることができる点で好ましい。

## 【0016】

コアシェル型のゴム粒子は、アクリロニトリル単位およびアクリレート単位を含むことが好ましい。特に、アクリレート単位は、粘着性表層部を構成することが好ましい。なお、従来より、電池に用いる樹脂材料を選定する際には、分子軌道法(HOMO/LUMO)から導き出される樹脂の安定性が指標とされている。このような指標によれば、単組成の樹脂もしくはそれらの組み合わせ(コポリマー)が選定されることが一般的である。従って、負極電位下で不安定なアクリロニトリル単位を含むゴム粒子は、従来の視点からは、さらに選定が困難なものである。

## 【0017】

複数種の樹脂材料を組み合わせる多孔膜層に用いる場合、コアシェル型のゴム粒子以外の樹脂材料としては、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) などのフッ素樹脂、カルボキシメチルセルロース (CMC) などのセルロース樹脂、ポリビニルピロリドン (PVP) などを用いることができる。また、多孔膜層の原料を含むペーストに適度な粘性を付与する観点からは、フッ素樹脂 (例えば分子量10万~100万のPVDF) などをコアシェル型のゴム粒子と併用することが好ましい。

## 【0018】

前記アクリレート単位としては、2-エチルヘキシルアクリレートが好適である。また、粘着性とゴム弾性とのバランスの観点から、コアシェル型のゴム粒子のFT-IR測定で得られる吸収スペクトルにおいて、C=O伸縮振動に基づく吸収強度は、アクリロニトリル単位のC≡N伸縮振動に基づく吸収強度の3~50倍であることが好ましい。C=O伸縮振動に基づく吸収強度が、C≡N伸縮振動に基づく吸収強度の3倍未満になると、ゴム粒子の結着効果が不十分となり、50倍を超えると、ゴム粒子のゴム弾性が不充分となって多孔膜層の強度が弱くなる。なお、吸収強度とは、スペクトルのベースラインから見た吸収ピークの高さをいう。

## 【0019】

FT-IR測定において、コアシェル型のゴム粒子の吸収スペクトルは、例えばそのゴム粒子をKBr板上に塗布した試料を用いて測定することができる。一般にC=O伸縮振動に基づく吸収は1700~1760 cm<sup>-1</sup>付近に観測され、C≡N伸縮振動に基づく吸収は2200~2280 cm<sup>-1</sup>付近に観測される。

## 【0020】

フィラーの平均粒径 (体積基準のD<sub>50</sub>) は、0.2~2 μmであることが好ましい。平均粒径が大きすぎると、薄い (例えば厚さ20 μm程度) 均質な多孔膜層を形成することが困難になり、小さすぎると、フィラーの表面積増加に伴い、必要となる樹脂材料の量も増加し、十分な空隙が多孔膜層内に形成されにくくなる。

## 【0021】

また、フィラーの充填状態を細密充填に近づける観点から、フィラーは大粒子群と小粒子群との混合物からなることが好ましい。大粒子群の平均粒径A (体積基準のD<sub>50</sub>) は、0.2~2 μmであることが好ましい。また、小粒子群の平均粒径B (体積基準のD<sub>50</sub>) は、0.01~0.5 μmであることが好ましい。

## 【0022】

大粒子群の平均粒径Aと小粒子群の平均粒径Bとは、式(1):  $0.05 \leq B/A \leq 0.25$  を満たすことが好ましい。B/A値が0.05未満では、フィラーの表面積が大きくなりすぎて、少量の樹脂材料の使用によって十分な強度の多孔膜層を得ることが困難になる。また、B/A値が0.25を超えると、フィラー間に形成される空隙が大きくなりすぎて、毛細管現象が十分に発現しなくなり、かえってレート特性が低下する。

## 【0023】

フィラー全体に含まれる小粒子群の割合は、1~20重量%であり、残りが大粒子群であることが好ましい。小粒子群の割合が少なすぎると、フィラーを細密充填に近づけることが困難となり、小粒子群の割合が多すぎると、フィラーの表面積が大きくなりすぎて、少量の樹脂材料の使用によって十分な強度の多孔膜層を得ることが困難になる。

## 【0024】

フィラーは、少なくとも酸化アルミニウム (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を含む無機酸化物からなることが好ましい。無機酸化物には、他に酸化チタン (TiO<sub>2</sub>)、酸化ケイ素 (SiO<sub>2</sub>) などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。ただし、フィラー全体に占めるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の割合は50重量%以上とすることが好ましい。

## 【0025】

ここで、少なくともAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いる理由としては、(1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のメディアン径が

、多孔膜層に求められる細孔構造（メディアン径  $0.02 \sim 0.09 \mu\text{m}$ ）の形成に好適である点、（２）酸化・還元のための電位（ $0 \sim 5 \text{ V} / \text{vs Li}$ ）に対しても安定である点、（３）粒子表面の凹凸が少なく（表面積が小さく）、少量の樹脂材料の使用で高強度の多孔膜層を得やすい点、などが挙げられる。

#### 【0026】

多孔膜層は、その原料を含むペースト（以下、原料ペーストという）を正極および負極の少なくとも一方の表面に塗布する工程により、その表面に接合した状態で得ることができる。多孔膜層の原料ペーストは、フィラーと樹脂材料とを、液状成分に分散させることにより調製する。このときの液状成分には、水、 $N$ -メチル- $2$ -ピロリドン、アセトン、低級アルコールなどを用いてもよく、非水電解液を用いてもよい。

#### 【0027】

多孔膜層の原料ペーストにおける原料（フィラーおよび樹脂材料の合計）の含有量は、 $25 \sim 70$  重量％であることが好ましい。原料含有量が少なすぎると、所望の厚さと強度を有する多孔膜層を形成することが困難となり、原料含有量が多すぎると、ペースト粘度が高くなって塗工が困難になる。

#### 【0028】

多孔膜層の厚さは、特に限定されないが、短絡を確実に防止する観点から、 $10 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、内部抵抗を低減する観点からは  $50 \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。

#### 【0029】

リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極および負極は、通常、電極芯材およびそれに担持された電極合剤からなる。電極合剤は、活物質と結着剤を含み、必要に応じて導電剤等を含んでいる。

正極活物質には、例えば  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などが用いられ、負極活物質には、例えば黒鉛粉末、非晶質炭素などの炭素材料が用いられる。また、結着剤には、スチレンブタジエンゴム、フッ素樹脂、セルロース樹脂などが用いられ、導電剤には、黒鉛粉末、カーボンブラックなどが用いられる。

#### 【0030】

非水電解液は、一般にリチウム塩および非水溶媒からなり、リチウム塩としては、例えば  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  などが用いられる。また、非水溶媒としては、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトンおよびその誘導体などが挙げられる。これらは 2 種以上を組み合わせる用いることが多い。

#### 【0031】

なお、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極および非水電解液には、従来から公知の材料を適宜選択して用いることができ、上記に例示したものに限定されるわけではない。

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

#### 【実施例 1】

##### 【0032】

図 2 および図 3 を参照しながら説明する。

##### （イ）正極の作製

$100$  重量部の  $\text{LiCoO}_2$  に対し、結着剤として 4 重量部のポリフッ化ビニリデン（ $\text{PVDF}$ ）と、導電剤として 3 重量部のアセチレンブラックを添加し、適量の  $N$ -メチル- $2$ -ピロリドンを加えて混練し、正極合剤ペーストを調製した。

得られた正極合剤ペーストを、厚さ  $20 \mu\text{m}$  のアルミニウム箔芯材 21 の両面に塗布し、正極合剤 22 における活物質密度（ $\text{LiCoO}_2$  の密度）が  $3.3 \text{ g/ml}$  になるように圧延し、正極 23 とした。正極 23 にはアルミニウム製の正極リード 24 を接続した。

##### 【0033】

##### （ロ）負極の作製

100重量部の球状人造黒鉛に対し、結着剤として1重量部のスチレン-メタクリル酸-ブタジエン共重合体と、増粘剤として1重量部のカルボキシメチルセルロースを添加し、適量の水を加えて混練し、負極合剤ペーストを調製した。

ここでは、結着剤のスチレン-メタクリル酸-ブタジエン共重合体として、日本ゼオン(株)製のBM400Bを用いた。

得られた負極合剤ペーストを、厚さ15 $\mu$ mの銅箔芯材25の片面に塗布し、負極合剤26における活物質密度(黒鉛の密度)が1.4g/mlになるように圧延し、負極27とした。負極27には銅製の負極リード28を接続した。

#### 【0034】

##### (ハ) 多孔膜層の形成

表1および2に示すような割合で、原料を混合して、多孔膜層の原料ペーストを調製した。ペーストにおける原料(フィラーおよび樹脂材料の合計)の含有量は、いずれの場合も50重量%とした。

ゴム粒子としてBM500Bを用いる場合には、フィラーおよび樹脂材料をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に分散させ、混練して、原料ペーストを調製した。

ゴム粒子としてAD-211を用いる場合には、フィラーおよび樹脂材料を水に分散させ、混練して、原料ペーストを調製した。

#### 【0035】

【表1】

| 実施例  | フィラー100重量部あたりの樹脂材料の量(重量部) |      | フィラーの平均粒径( $\mu$ m) |                 | 多孔膜層の剥れ | ハレット特性(%) | 最高到達温度(°C) |
|------|---------------------------|------|---------------------|-----------------|---------|-----------|------------|
|      | BM500B                    | PVDF | アルミナa               | アルミナb           |         |           |            |
| A    | 2                         | 2    | 0.4                 | -               | なし      | 86.3      | 167        |
| B    | 0.75                      | 0.75 | 0.4                 | -               | なし      | 89.9      | 165        |
| 比較例1 | 0.5                       | 0.5  | 0.4                 | -               | 有り      | -         | 166        |
| C    | 3                         | 3    | 0.4                 | -               | なし      | 84.1      | 167        |
| D    | 4                         | 4    | 0.4                 | -               | なし      | 80.5      | 169        |
| 比較例2 | 5                         | 5    | 0.4                 | -               | なし      | 73.8      | 165        |
| E    | 2                         | 2    | 0.4                 | 0.05(B/A=0.125) | なし      | 87.8      | 166        |
| F    | 2                         | 2    | 0.4                 | 0.02(B/A=0.05)  | なし      | 88.8      | 169        |
| G    | 2                         | 2    | 0.4                 | 0.01(B/A=0.025) | 僅か      | 89.2      | 168        |
| H    | 2                         | 2    | 0.4                 | 0.1(B/A=0.25)   | なし      | 86.6      | 163        |
| I    | 2                         | 2    | 0.4                 | 0.15(B/A=0.375) | なし      | 85.1      | 166        |
| J    | 2                         | 2    | 0.2                 | -               | 僅か      | 85.8      | 164        |
| K    | 2                         | 2    | 1                   | -               | なし      | 86.4      | 166        |
| L    | 2                         | 2    | 2                   | -               | なし      | 86.7      | 168        |
| M    | 0.8                       | 3.2  | 0.4                 | -               | 僅か      | 85.6      | 172        |
| N    | 3.2                       | 0.8  | 0.4                 | -               | なし      | 85.5      | 166        |
| 比較例3 | ポリイソブレン製微多孔膜              |      | -                   | -               | -       | 88.7      | 188        |
| O    | 2                         | 2    | 0.1                 | -               | 僅か      | 89.4      | 168        |
| P    | 2                         | 2    | 5                   | -               | なし      | 81.6      | 168        |

#### 【0036】

【表 2】

| 実施例 | フィラー100重量部あたりの樹脂材料の量<br>(重量部) |      | フィラーの平均粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) |        | 多孔膜層の剥れ | ハレート特性(%) | 最高到達温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) |
|-----|-------------------------------|------|--------------------------------|--------|---------|-----------|----------------------------------|
|     | AD-211                        | CMC  | アルミナ a                         | アルミナ b |         |           |                                  |
| Q   | 2                             | 2    | 0.4                            | -      | なし      | 86.4      | 166                              |
| R   | 0.75                          | 0.75 | 0.4                            | -      | なし      | 89.7      | 165                              |
| S   | 4                             | 4    | 0.4                            | -      | なし      | 83.8      | 168                              |

## 【0037】

以下に原料について説明する。

## 〔樹脂材料〕

樹脂材料には、コアシェル型のゴム粒子と、分子量35万のポリフッ化ビニリデン (P V D F) もしくはカルボキシメチルセルロース (CMC) とを併用した。

ここでは、コアシェル型のゴム粒子には、それぞれアクリロニトリル-アクリレート共重合体からなるゴム粒子である日本ゼオン (株) 製のBM500BもしくはAD-211を用いた。ゴム粒子の平均粒径は、いずれも0.2  $\mu\text{m}$ である。

## 【0038】

ゴム粒子 (BM500B) のFT-IR測定で得られる吸収スペクトルを図6に示す。測定装置には、顕微FT-IR (Continuum (ニコレー社製)、光源: AVATAR-360) を用いた。

## 【0039】

測定条件は、サンプルスキャン回数32、バックグラウンドスキャン回数32、分解能4000、サンプルゲイン1.0である。また、測定用の試料には、ゴム粒子をN-メチル-2-ピロリドンに分散させ、KBr板上に塗布し、乾燥したものを用いた。

## 【0040】

図6において、2240  $\text{cm}^{-1}$ 付近に見られる吸収ピークがアクリロニトリルの $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動に基づくものであり、1733  $\text{cm}^{-1}$ 付近に見られる吸収ピークが $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に基づくものである。図6においては、 $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に基づく吸収ピーク強度 (ピーク高さ) は、アクリロニトリル単位の $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動に基づく吸収ピーク強度 (ピーク高さ) の約10倍となっている。

なお、ゴム粒子 (AD-211) についても、同様のFT-IR測定結果が得られている。

## 【0041】

## 〔フィラー〕

フィラーには、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いた。ここでは、平均粒径0.4  $\mu\text{m}$ のアルミナaを単独で、もしくはアルミナaと平均粒径0.01~0.15  $\mu\text{m}$ のアルミナbとの混合物を用いた。混合物におけるアルミナaおよびアルミナbの含有量は、それぞれ90重量%および10重量%とした。なお、アルミナ混合物の粒度分布を測定したところ、0.35  $\mu\text{m}$ と0.2  $\mu\text{m}$ 以下に、それぞれ粒径ピークが観測された。

## 【0042】

次に、多孔膜層の原料ペーストを、負極27の片面に負極合剤26が完全に覆われるように、厚さ20  $\mu\text{m}$ で塗工し、多孔膜層31を形成した。そして、多孔膜層の外観を観察し、剥がれの有無を確認した。

その後、図2に示すように多孔膜層31の上に正極23を配し、一対の正極と負極からなる積層型の単電池を構成した。この単電池をアルミニウムラミネートシートからなる外装体32で被覆し、その後、非水電解液を外装体内に注入した。

## 【0043】

ここで、非水電解液には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートとの体積比1:1:1の混合溶媒に、1mol/リットルの濃度になるよ

うに六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を溶解したものをを用いた。また、混合溶媒に対して4体積%のビニレンカーボネートを非水電解液に添加した。

#### 【0044】

次いで、正極リード24と負極リード28の一部を覆う樹脂シール材33を、それぞれ外装体32の開口端部に位置合わせし、各リードの端部を外部に引き出した状態で真空中で外装体32を密閉した。こうして、図3に示されるような理論容量600mA hのリチウムイオン二次電池を完成した。

#### 【0045】

なお、比較のために、多孔膜層の代わりに通常のポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータ(厚さ20 $\mu\text{m}$ )を用いた場合についても、同様に電池を作製した。

#### 【0046】

次に、作製した電池のレート特性を以下の要領で評価した。

##### 【安全性】

各電池を所定の充放電を行って活性化させた後、120mAで電池電圧が4.2Vになるまで充電し、60mAで電池電圧が3Vになるまで放電した。次いで、同様の充電を行い、充電状態の各電池を160℃まで昇温させた。160℃で加熱を停止し、電池を宙吊り状態にし、その後の発熱挙動を熱電対で測定した。このときの各電池の最高到達温度を表1および2に示す。

#### 【0047】

##### 【ハイレート特性】

各電池を所定の充放電を行って活性化させた後、120mAで電池電圧が4.2Vになるまで充電し、60mAで電池電圧が3Vになるまで放電した。次いで、同様の充電を行い、600mAで電池電圧が3Vになるまで放電した。そして、600mA放電時の放電容量の60mA放電時の放電容量に対する割合を百分率で求めた。結果を表1および2に示す。

#### 【0048】

表1の結果より、多孔膜層内の樹脂材料の量が少ないと、多孔膜層に剥がれが生じることから、十分な強度を有する多孔膜層が得られないことがわかる。また、樹脂材料が多すぎると、レート特性が大きく低下することがわかる。すなわち、表1の結果は、多孔膜層における樹脂材料の含有量を、フィラー100重量部あたり、1.5~8重量部とすべきことを示唆している。

#### 【0049】

次に、アルミナaとアルミナbとの平均粒径の比(B/A値)が大きくなるに従い、レート特性が漸減する傾向があることがわかる。一方、B/A値が小さすぎると、多孔膜層の強度が低下する傾向があることがわかる。

#### 【0050】

また、フィラーの平均粒径が小さすぎると、その表面積が大きくなるため、樹脂不足となって、多孔膜層に剥がれが生じる傾向が見られる。一方、フィラーが大きすぎると、樹脂が余剰となって、ハイレート特性が低下する傾向が見られる。

##### 【産業上の利用可能性】

#### 【0051】

本発明は、安全性とハイレート特性の両立が要求されるリチウムイオン二次電池の分野において極めて有用である。

##### 【図面の簡単な説明】

#### 【0052】

【図1】本発明に係る多孔膜層の構成を示す概念図である。

【図2】本発明に係る多孔膜層が接合された電極の配置の一例を示す概念図である。

【図3】本発明のリチウムイオン二次電池の一例の縦断面概念図である。

【図4】従来のセパレータの構成を示す概念図である。

【図5】従来の他のセパレータの構成を示す概念図である。

【図 6】 コアシェル型のゴム粒子の一例の F T - I R 吸収スペクトルである。

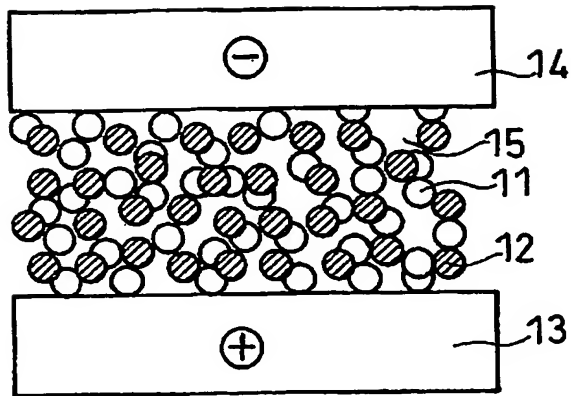
【符号の説明】

【 0 0 5 3 】

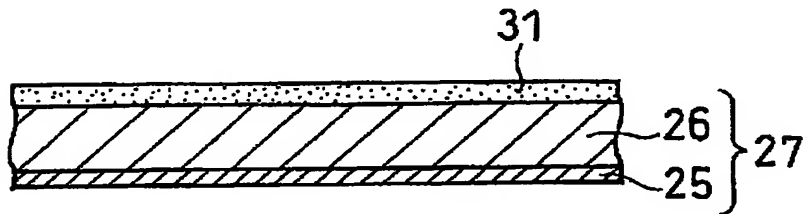
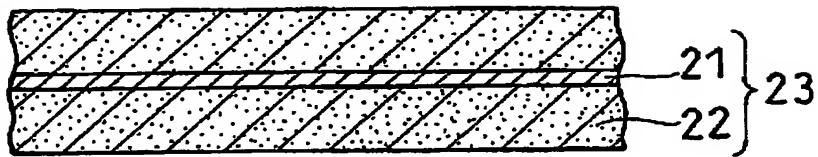
- 1 1 コアシェル型のゴム粒子
- 1 2、4 2、5 2 フィラー粒子
- 1 3、2 3、4 3、5 3 正極
- 1 4、2 7、4 4、5 4 負極
- 1 5 空隙
- 2 1 アルミニウム箔芯材
- 2 2 正極合剤
- 2 4 正極リード
- 2 5 銅箔芯材
- 2 6 負極合剤
- 2 8 負極リード
- 3 1 多孔膜層
- 3 2 外装体
- 3 3 樹脂シール材
- 4 1 増粘剤を含む電解液
- 5 1 樹脂材料

【書類名】図面

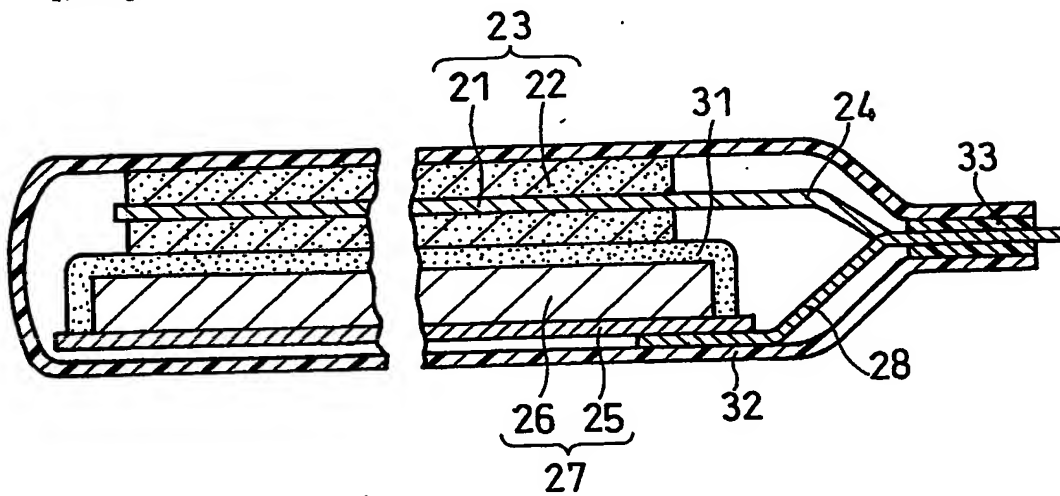
【図 1】



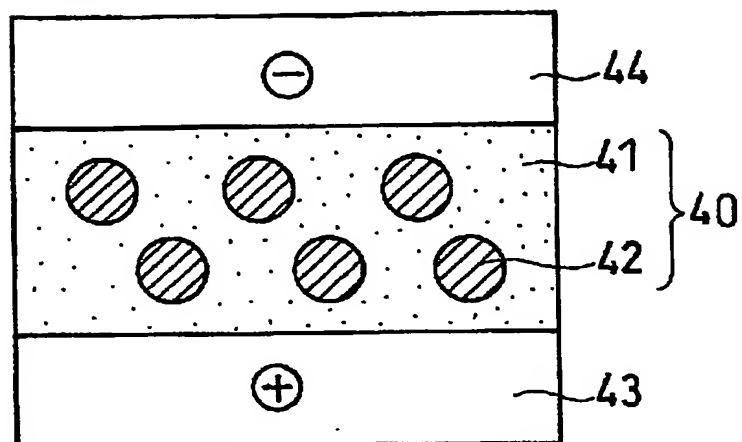
【図 2】



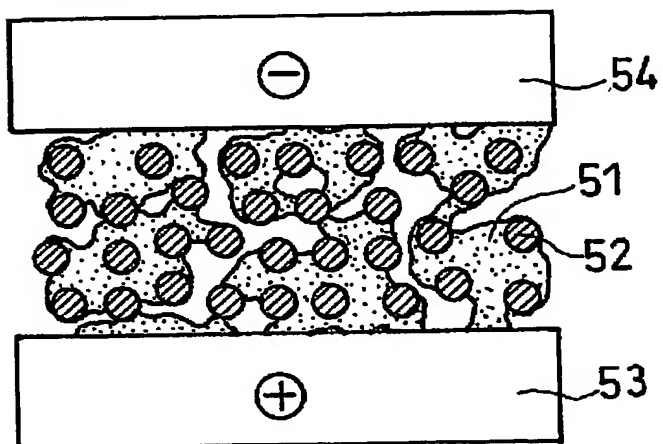
【図 3】



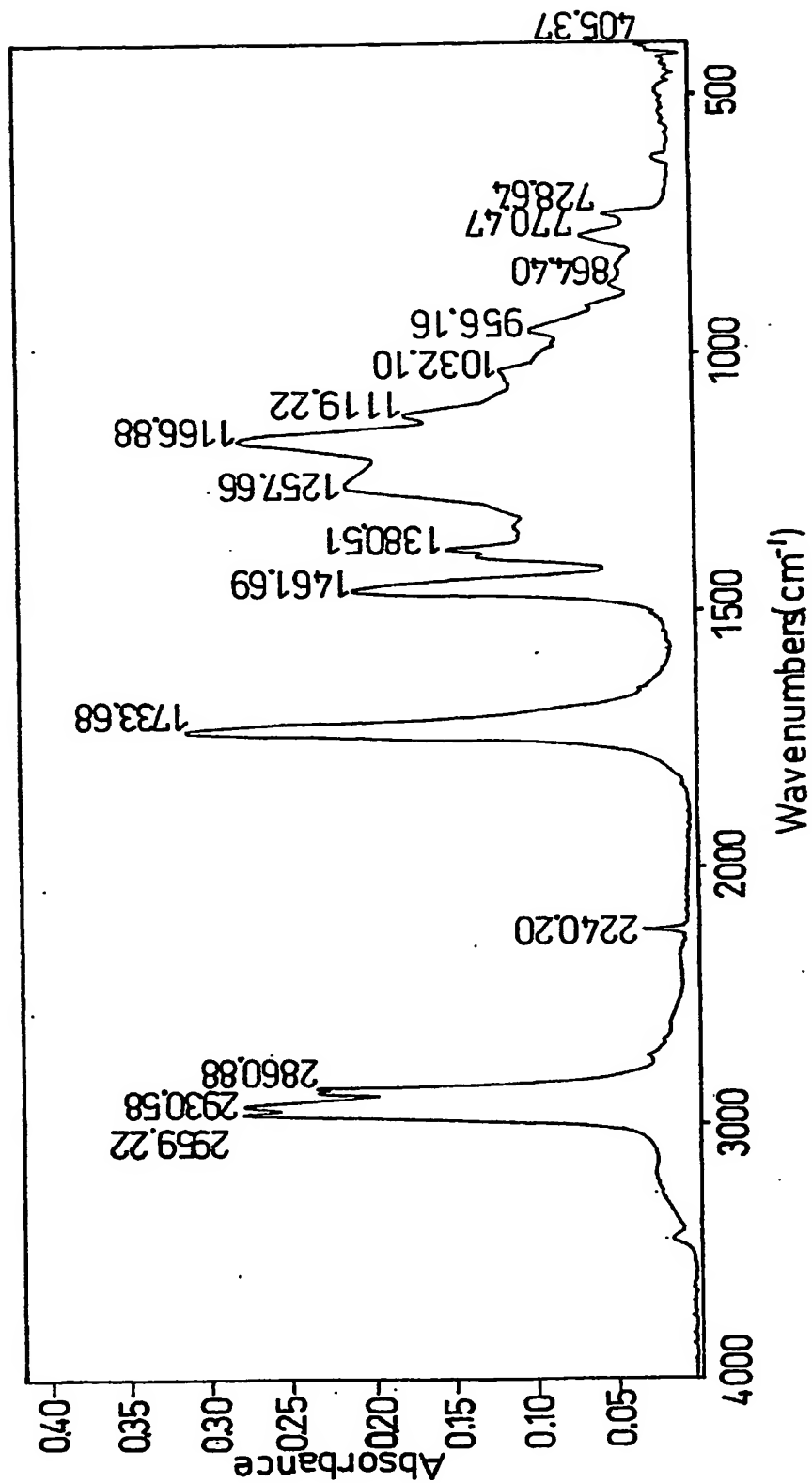
【図 4】



【図 5】



【図 6】



**【書類名】要約書****【要約】**

**【課題】** 耐熱性、必要な強度およびリチウムイオン伝導性を確保し得るセパレータを用いることにより、安全性とハイレート特性を両立するリチウムイオン二次電池を提供する。

**【解決手段】** リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極、正極と負極との間に介在する多孔膜層および非水電解液からなり、多孔膜層は、フィラーおよび樹脂材料からなり、多孔膜層における樹脂材料の含有量は、フィラー100重量部あたり、1.5～8重量部であり、樹脂材料は、粘着性表層部を有するコアシェル型のゴム粒子を含み、多孔膜層は、樹脂材料により、正極および負極の少なくとも一方の表面に接合されていることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

**【選択図】** 図1

認定・付加情報

|         |                |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2003-281419 |
| 受付番号    | 50301249272    |
| 書類名     | 特許願            |
| 担当官     | 第五担当上席 0094    |
| 作成日     | 平成15年 7月30日    |

<認定情報・付加情報>

|       |             |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成15年 7月29日 |
|-------|-------------|

特願 2 0 0 3 - 2 8 1 4 1 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社